

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-119613

(P2000-119613A)

(43)公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 J 7/02  
123/22  
// C 0 8 K 5/17  
C 0 8 L 23/10  
(C 0 8 L 23/10

識別記号

F I  
C 0 9 J 7/02  
123/22  
C 0 8 K 5/17  
C 0 8 L 23/10

テマコード(参考)  
Z 4 J 0 0 2  
4 J 0 0 4  
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平10-298995

(22)出願日 平成10年10月21日 (1998.10.21)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 塩貝 進

茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社五所宮工場内

(72)発明者 菊池 隆

茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社五所宮工場内

(74)代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 表面保護フィルム

(57)【要約】

【課題】屋外環境の中にあっても、塗装表面に保護フィルムの接着跡が発生せず、塗装面の保護性と、汚染物質となる糊残りのない剥離性に優れる表面保護フィルムのを提供すること。

【解決手段】天然樹脂系の粘着付与剤と、元のポリオキシエチレンアルキルエーテルのHLBが3~10であるポリオキシエチレンアルキルエーテル系陰イオン塩界面活性剤及び、ポリイソブチレン、ブチルゴム、ポリブテンのうち少なくとも一つを主成分とした粘着剤層をポリオレフィン系の支持基材に設けてなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】天然樹脂系の粘着付与剤と、元のポリオキシエチレンアルキルエーテルのHLBが3～10であるポリオキシエチレンアルキルエーテル系陰イオン塩界面活性剤及び、ポリイソブチレン、ブチルゴム、ポリブデンのうち少なくとも一つを主成分とした粘着剤層をポリオレフィン系の支持基材に設けてなる表面保護フィルム。

【請求項 2】粘着剤層がゴム系粘着剤100重量部に対し、粘着付与剤1～10重量部、界面活性剤1～5重量部を配合したものである請求項1記載の表面保護フィルム。

【請求項 3】界面活性剤の重量平均分子量Mwが200～5000である請求項1または2記載の表面保護フィルム。

【請求項 4】界面活性剤がポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩である請求項1乃至3のいづれかに記載の表面保護フィルム。

【請求項 5】粘着付与剤の重量平均分子量が100～7000である請求項1乃至4のいづれかに記載の表面保護フィルム。

【請求項 6】粘着付与剤がピネン重合体、ジペンテン重合体及び両者の共重合体で、その単独か複数混合からなる請求項1乃至5のいづれかに記載の表面保護フィルム。

【請求項 7】支持基材の主成分がポリプロピレンでありポリエチレン成分を5～40wt%含有し、耐候性向上剤のヒンダードアミン系酸化防止剤が樹脂成分100重量部に対し0.1～10重量部添加され、紫外線の透過量が190～370nmの範囲で1%以下、色がマンセル表色系で8以上のポリオレフィン系フィルムである請求項1乃至6のいづれかに記載の表面保護フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗膜を変形させにくく塗装鋼板等の表面保護に好適な表面保護フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、表面を塗装処理したカラー鋼板や自動車ボディ等の表面保護フィルムとしては、支持基材上にゴム系粘着剤層を設けたものが知られている。しかしながら、塗装面より保護フィルムを剥離した時、時間の経過に従いその塗膜に接着跡が残存するという問題があった。また、その塗膜が柔らかいものになると、この接着跡は顕著に現れてしまい使用が困難であった。この接着跡は、屋外保管等による紫外線、温度上昇及び、酸性雨等の原因で発生し、特に温度上昇に伴うものが大きいと考えられる。例えば、80°Cで1日の界囲気で深さが0.5～2.0μm程度の接着跡が発生する。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、前記の問題点を克服するために鋭意研究を重ねる中で、この接着跡の発生のメカニズムとして、塗膜中の低分子量成分が表面保護フィルムに吸収され移行することによる塗膜痩せ及び、保護フィルム中の低分子量成分が塗膜に吸収され起きる塗膜膨れがあることを発明した。これは、例えば2液型ウレタン系塗料からなる不完全硬化の柔らかい塗膜等（以下軟質塗膜という）では、低分子量成分が通常塗膜より多く残っており、接着跡が顕著になるといふことも合致している。従って、本発明は、屋外環境の中にあっても、塗装表面に保護フィルムの接着跡が発生せず、塗装面の保護性と、汚染物質となる糊残りのない剥離性に優れる表面保護フィルムの提供を目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、天然樹脂系の粘着付与剤と、元のポリオキシエチレンアルキルエーテルのHLB (Hydrophile-lypophile balance)が3～10であるポリオキシエチレンアルキルエーテル系陰イオン塩界面活性剤及び、ポリイソブチレン、ブチルゴム、ポリブデンのうち少なくとも一つを主成分とした粘着剤層をポリオレフィン系の支持基材に設けてなる表面保護フィルムに関する。

【0005】上記配合の粘着剤により、塗装品の輸送や保管の際に、砂塵、鉄粉、酸性雨、鳥の糞等の屋外環境の中にあっても、塗膜中の低分子量成分の移行及び、保護フィルム中の低分子量成分の移行に伴う塗膜の痩せ及び膨れを防止できる。特に軟質塗膜では、フィルム貼り付け後の気泡跡やフィルム端部跡が生じ難く、且つ粘着剤の糊残りなく容易に剥離でき、しかも酸性雨、塵埃、砂等の浮遊物なし衝突物に対する保護性に優れ、塗膜を簡便に均一保護することができて、環境問題の誘発なく容易に剥離除去できる表面保護フィルムの利点を維持した自動車用保護フィルムとすることができます。

【0006】この元のポリオキシエチレンアルキルエーテルのHLBが3～10であるポリオキシエチレンアルキルエーテル系陰イオン塩界面活性剤を使用することは、塗膜中の低分子量分の移行及び、保護フィルム中の低分子量の移行に伴う塗膜の痩せ及び、膨れを防止することが目的である。その低分子量成分の移動を抑えるために、粘着剤層と塗膜側との間（正確には粘着剤層の表面）に界面活性剤の分子バリアを形成し、低分子量成分の移動を抑え、塗膜の変形を抑えることにした。また、自身が移動することなく、塗膜に移行しない界面活性剤にする必要がある。そこで、これらの条件を満たした界面活性剤を粘着剤へ添加することにより、低分子量成分の塗膜側からの移動及び粘着フィルム側からの移動を抑えることができ、過酷な環境下にあっても塗膜の変形が殆ど防止することができる。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明において、添加剤として用

いる界面活性剤は、下記の一般式

$[R-O-(CH_2CH_2O)_n-acid]_1M_m$   
R : アルキル、アルキルアリル基、acid : 酸部、  
M : 金属原子、l, m, n : 任意の整数

で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル系陰イオン塩である。このHLBは3～10で、好ましくは5～8である。HLBが10を超えると粘着剤との相溶性がなくなるため好ましくない。またHLBが3未満であると水溶性の特性が殆どなくなり所望の特性が出ない。添加量は、粘着剤主成分のゴム100重量部に対し、塗膜変形防止の効果の度合い、相溶性や形成する粘着剤層の厚さ等により異なるが1～5重量部である。1重量部未満では、期待される塗膜の変形の抑制の効果が得られず、5重量部を超えると、離型効果による粘着力の低下及び転着が顕著になるため好ましくない。

【0008】HLBは、親水性-親油性のバランスを表す指數で、Griffinの式より  $HLB = E/5$ 、E : オキシエチレン含量(%)で求められる値を採用した。粘着付与剤としては、ロジン、ロジン誘導体、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ダンマル、コパール、シエラック等の天然樹脂系のものが挙げられる。特に、テルペン系のピネンやジペンテンは、粘着剤の主成分であるポリイソブチレンとの相溶性も良好であり、塗膜変形に対して影響が少ないとにより、本用途の粘着付与剤として好ましい。重量平均分子量は100～7000が好ましいがこれに限定するものではない。添加量は、粘着剤主成分のゴム100重量部に対し、1～10重量部である。1重量部未満では、粘着力向上の効果が得られず、10重量部を超えると塗膜への転着や、粘着剤の凝集力低下による糊残りが発生するため好ましくない。

【0009】粘着剤の主成分としては、ポリイソブチレン、ブチルゴム、ポリブテンが挙げられる。ポリイソブチレンは、イソブチレンの重合体である。ブチルゴムは、イソブチレンとイソブレンとの共重合体を主成分とし、カルボキシル基、水酸基等の架橋性官能基を持ったモノマーを重合したり、塩素化したものが挙げられる。ポリブテンは、イソブチレンと1-ブテン、n-ブテン等の構造異性体との共重合体である。これらの中の1種又は混合物を用いる。重量平均分子量は、50～200万であることが必要である。50万未満では、粘着力の凝集力、耐候性が不十分であり、また移動低分子量成分が増えるため、塗膜の変形が顕著になるため好ましくない。200万を超えると低温領域での粘着力の低下や、応力の掛かり易い気泡や見切り部等のエッジ部での塗膜変形が発生し易くなり好ましくない。更に、粘着剤の耐候性向上のために耐候性向上剤を添加するのが好ましい。ここで、耐候性向上剤としては、アミン系、キノリン系、ヒドロキノン系、フェノール系、亜リン酸エステル等の老化防止剤、酸化防止剤、あるいはサリチル酸誘導体、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ヒン

ダードアミン系等の紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられ、特にベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤が相溶性、耐候性の向上効果に優れることから好ましい。添加量は、粘着剤主成分のゴム100重量部に対し、0.1～6重量部である。0.1重量部未満では耐候性向上の効果が得られず、6重量部を超えると塗膜変形が顕著になるため好ましくない。

【0010】また、支持基材として用いるポリオレフィン系フィルムは、プロピレンとエチレンとのホモポリマーの混合物、コポリマー又はホモポリマーとコポリマーとの混合物の状態で残存しており、エチレンの含有量が、5～40重量%のものである。エチレンの含有量が5重量%未満では耐寒性(-20℃付近での粘着力)が低下し、40重量%を超えるとフィルムが柔らかくなり過ぎて好ましくない。更に、改質のためにブテン等のα-オレフィン、更には酢酸ビニル、メチルメタクリレート等のモノマーを共重合させてもよい。また、支持基材の耐候性、耐熱性、加工性及び作業性の向上を目的に、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤等を添加してもよい。但し、あまり多量の添加は、塗膜変形に影響するため、できれば添加しないのが好ましい。支持基材の色は、マンセル色素系でN8以上の白色のものが好ましい。カーボンブラック等による着色フィルムは、遮蔽性や遮光性に優れ、少量の添加で紫外線の透過量を10%以下にできるが、吸収による熱上昇が大きく、夏期には直射日光により80℃以上の高温になるため、低Tg化した軟質塗膜では、熱変形等の問題が発生し易い。マンセル色素でN8以上の白色の場合は、温度上昇が60～70℃と小さく好ましい。しかし、白色の場合、顔料の遮光性が小さいために支持基材自体の耐候性が不十分であり、耐候性向上剤の添加が必要である。

【0011】耐候性向上剤としては、アミン系、キノリン系、ヒドロキノン系、フェノール系、亜リン酸エステル系等の老化防止剤、酸化防止剤、又はサリチル酸誘導体、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系等の紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられ、特にヒンダードアミン系の紫外線吸収剤が相溶性、耐候性の向上効果に優れることから好ましい。添加量は、0.1～10重量部が好ましい。0.1重量部未満では効果がなく、10重量部を超えると塗膜変形が顕著になるため好ましくない。顔料としては、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛等の白色顔料が挙げられる。オレフィン系フィルムの着色は、通常行われる顔料の添加又は支持基材背面への印刷等によって行われる。着色の程度は、フィルムの耐候性向上のため紫外線の最大透過量が190～370nmの範囲で5%以下、好ましくは1%以下である。

【0012】表面保護フィルムの製造は、例えば上記の配合の粘着剤を溶剤による溶液や熱溶融液を支持基材に塗布する方法、セパレータ上に形成した粘着剤層を支持

基材へ転写する方法等公知の粘着フィルムの形成方法に準じて行うことができる。形成する粘着剤層の厚さは適宜に決定してよく、一般には、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、1~2 $0\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。これは、粘着剤中の成分が少ない程低分子量成分が少なくできるからである。本発明の表面保護フィルムは、種々の塗料で塗装処理された鋼板等の金属板や、その成形品の塗装面を有する各種の被着体に対する微小物の衝突や薬品等からの表面保護等に好ましく用いられる。特に、保管時等に温度上昇が伴う場合や、長時間粘着保護しておく場合の塗装物品の塗膜変形を防止できる。

#### 【0013】

【実施例】次に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、以下の記述で部とあるのはすべて重量部である。

#### 実施例1

界面活性剤にポリオキシエチレンアルキルエーテルのHLBが8であるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム2部と、ジペンテン粘着付与剤5部、紫外線吸収剤の2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン4部を、Mwが80万のポリイソブチレン100部のトルエン溶液からなるゴム系の粘着剤に添加し、その粘着溶液をポリプロピレン/ポリエチレン(重量比=1/1)100部に対し、顔料の酸化チタン10部、耐候性向上剤のヒンダードアミン系光安定剤0.5部からなる $40\text{ }\mu\text{m}$ の支持基材に塗布し、 $80^\circ\text{C} \times 5$ 分間乾燥して厚さ $7\text{ }\mu\text{m}$ の粘着剤層を有する粘着フィルムを得た。

#### 【0014】実施例2

HLBを5とした以外は、実施例1に準じて表面保護フィルムを得た。

#### 【0015】実施例3

界面活性剤の添加量を5部とした以外は、実施例1に準じて表面保護フィルムを得た。

#### \*【0016】比較例1

HLBを1とした以外は、実施例1に準じて表面保護フィルムを得た。

#### 【0017】比較例2

HLBを14とした以外は、実施例1に準じて表面保護フィルムを得た。

#### 【0018】比較例3

界面活性剤の添加量を10部とした以外は、実施例1に準じて表面保護フィルムを得た。

#### 10 【0019】比較例4

界面活性剤を添加しない以外は、実施例1に準じて表面保護フィルムを得た。

#### 【0020】比較例5

粘着付与剤を添加しない以外は、実施例1に準じて表面保護フィルムを得た。

#### 【0021】比較例6

支持基材をポリプロピレン/ポリエチレン(重量比=1/1)のみにした以外は、実施例1に準じて表面保護フィルムを得た。

#### 20 【0022】評価試験

実施例、比較例で得られる表面保護フィルムについて、次の試験を実施した。自動車のバンパーに使用される軟質塗膜を有するプラスチック板に室温において、上記の表面保護フィルムを $5\text{ kg}$ のローラーで貼り付ける。この時フィルムを塗装板より小さく切り、気泡を入れて貼り付ける。この試験片をSWOM(サンシャインウェザーメーター)で100時間処理後、4時間室温放置後その塗装板のフィルムが貼り付けてあった見切り部分、気泡部分を調べ、表面形状測定装置(VF-7500、KEYENCE製)により、フィルムが接触していた所とそうでない所の段差を測定した。また、同時に糊残りも観察した。前記の結果を表1に示した。

#### 【0023】

#### 【表1】

評価項目	実施例			比較例					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6
段差(見切)	0	0.2	0.1	2.0	1.3	0.5	3.0	2.3*	3.4
段差(気泡)	0.1	0.1	0.2	2.5	1.9	0.3*	2.8	2.8*	3.6
糊残り	無	無	無	無	有	無	無	無	有

単位:  $\mu\text{m}$  \* : 浮き発生

#### 【0024】

【発明の効果】以上詳しく述べたように、本発明によれば塗装品の輸送や保管の際に、砂塵、鉄粉、酸性雨、鳥の糞等の屋外環境の中にあっても、塗膜中の低分子量成分の移行及び、保護フィルム中の低分子量成分の移行

に伴う塗膜の痩せ及び、膨れを防止でき、塗装表面に保護フィルムの接着跡が発生せず、塗装面の保護性と、汚染物質となる糊残りのない剥離性に優れる表面保護フィルムの提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
C 0 8 L 23:04

識別記号

F I

マークコード (参考)

Fターム(参考) 4J002 AF012 AF022 AF032 BB171  
BB181 BK002 CE002 CH053  
FD313 FD342 GJ01  
4J004 AA04 AA05 AA07 AA17 AB01  
CA04 CC02 FA04  
4J040 BA192 BA202 DA131 DA141  
DN072 GA03 GA05 GA07  
JA09 JB09 KA26 KA38 LA06  
MA03 MA11 MB03 MB05 MB09  
NA12 NA16 PA42